

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295011

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/38 20/06	MC V	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-121365

(22) 出願日 平成4年(1992)4月15日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 内藤 修一

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

(72) 発明者 神野 志伸

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

(72) 発明者 高山 百合子

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株

式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸の重合防止方法

(57) 【要約】

【構成】 (メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下におけるFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、フェノチアジン、芳香族アミン類、フェノール類化合物の一種以上を共存させる。

【効果】 複合型重合抑制剤を共存させる事により、(メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時およびエステル化反応時に問題となる重合物発生を防止する事ができる。さらに重合防止剤の添加量を削減することが可能となり、着色のより少ない高品質の製品を得る事ができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下におけるFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、フェノチアジン、芳香族アミン類、フェノール類化合物の一種以上を共存させることを特徴とする(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【請求項2】 キレート化剤がエチレンジアミン四酢酸及び/またはそのアルカリ金属塩である請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【請求項3】 キレート化剤がトランス-1, 2-シクロヘキサジジアミン四酢酸及び/またはそのアルカリ金属塩である請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

【請求項3】 キレート化剤がジエチレントリアミン五酢酸及び/またはそのアルカリ金属塩である請求項1記載の(メタ) アクリル酸の重合防止方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は(メタ) アクリル酸の重合防止方法に関するものである。更に詳しくはアクリル酸またはメタクリル酸の精製、貯蔵もしくは輸送中またはエステル化反応時に、重合防止剤として、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、フェノチアジン、芳香族アミン類、フェノール類化合物の一種以上を共存させることを特徴とする重合防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル酸は、極めて重合しやすく、製造工程、貯蔵もしくは輸送中またはエステル化反応に使用する際に、熱、光、その他の要因によりしばしば重合トラブルを起こすことが知られている。

【0003】 従来から、(メタ) アクリル酸用の重合抑制剤として、フェノチアジン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン類、ハイドロキノン及びその誘導体等のフェノール類化合物が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの化合物は重合抑制剤としての能力が不十分であったり、高価である等の問題を有していた。さらに(メタ) アクリル酸のモノマーとしての貯蔵安定性を確保するため多量に添加した場合には、着色の原因になったり、また蒸留操作によってのみ、重合抑制剤の除去が可能であり、その除去は容易でなかった。

【0005】 本発明者らは、前記の問題点を克服すべく、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは(メタ) アクリル酸の重合原因について詳細に解析したところ、多

2

くの場合、(メタ) アクリル酸中に極く微量存在する鉄イオン(Fe (III))により重合が起こることを見いだすに至った。この鉄イオン濃度は数ppb以下の、極く微量であるにも拘らず、(メタ) アクリル酸と特殊な錯体を形成して、重合に至る事が判明した。最近の分析技術の進歩によってはじめて測定可能となった、この極く微量の鉄イオンの混入は避けられず、また除去する事も容易ではない。そこで本発明者らは重合起因となる鉄錯体を分解する物質について鋭意検討した結果、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤のみが、その効果を有する事を見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は(メタ) アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時、エステル化反応使用時に、重合防止剤として、酸性条件下でFe (III)との錯体の安定度定数が10以上のキレート化剤と、フェノチアジン、芳香族アミン類、フェノール類化合物の一種以上を共存させることを特徴とする(メタ) アクリル酸の重合防止方法である。

【0007】 本発明に用いられる(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸であり、どのような製法により製造された(メタ) アクリル酸にも用いることができる。

【0008】 錯体の酸性条件下での安定度定数については、例えば上野景平著作「キレート滴定法」(南江堂発行)に詳しい記述があるが、本発明で使用される、酸性条件下で安定度定数10以上のキレート化剤として、具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジジアミン四酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)がある。これらのキレート化剤はそのまま、または調製時の溶解性を考慮してナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩として用いることができる。この使用量は、特に制限はないが、(メタ) アクリル酸モノマーにたいして0.00001~0.001重量%と微量で著しい効果を発揮する。キレート化剤と共存使用する重合抑制剤としてフェノチアジン、芳香族アミン類、フェノール類等があるが、具体的には、フェノチアジン(PTZ)、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、ハイドロキノン(HQ)、ハイドロキノンモノメチルエーテル(メトキノンMQ)があり、その一種以上がもちいられ、その使用量は0.0001~0.05重量%、好ましくは0.0001~0.03重量%である。

【0009】 この重合防止剤は、(メタ) アクリル酸とメタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレンオキシド、ステアリルアルコール、トリブチル錫オキシド等との反応にも使用される。その際、触媒として硫酸、p-トルエンスルホン酸、陽イオン交換樹脂等が使用されるが特に制限はない。

3

【0010】また、本発明の使用雰囲気は、窒素等の不活性ガス下でも有効であるが、(メタ)アクリル酸の精製時およびエステル反応使用時には、酸素の存在下で使用する方が有効である。この場合の酸素の供給方法としては、空気バブリング方式が具体例として挙げられる。

【0011】さらに、実施例で示すように、本発明の重合防止能力は、従来のものより格段に優れており、使用する場合もその添加量を大幅に削減することが可能となる。それ故、着色も少なくなり、特に貯蔵安定剤として用いる場合には、除去操作も必要としない。

【0012】また、本発明で使用するキレート化剤は、既知物質で毒性も低く、重金属を含有しない化合物であるため、環境汚染の問題もない。

【0013】本発明を実施する事により、従来技術の欠点を解決する事が可能となり、その工業的意義は極めて大きいものと思われる。

【0014】

【実施例】次に実施例により、具体的に説明するが、これらは、本発明を限定するものではない。なお、以下の例において、%、ppm、ppbはいずれも重量%、重量ppm、重量ppbを示すものである。

(実験手法)

重合誘導期(IP)の測定；重合防止剤の効果を判定するために、(メタ)アクリル酸モノマーが重合に至までの誘導期の測定を行った。すなわち所定量の添加物を含む(メタ)アクリル酸を調製し、その5mlを試験官に採り、シリコンゴム栓で密封した後、アクリル酸の場合、100℃、メタクリル酸の場合、110℃の油浴中に浸し、重合開始に伴って当該サンプルに濁りが発生するまでの時間を測定する。こうして得られた重合に至る\*

(表1)

実施例	重合防止剤 (ppm)	IP-110 (hrs)
3	EDTA-2Na MQ	0.5 50
4	CyDTA-2K PTZ	0.5 50
5	DTPA MQ	1.0 50
6	EDTA-2K p-フェニレンジアミン	1.0 30
7	EDTA-2Li PTZ	0.5 50

(比較例4~9) 実施例1と同じメタクリル酸を用いて(表2)に示す重合防止剤を添加した時のIP-110を測定した。結果を(表2)にまとめて示す。ただし、

(表2)

比較例	重合防止剤 (ppm)	IP-110 (hrs)
-----	----------------	-----------------

4

\*までの誘導期をIP-100(アクリル酸の場合)、またはIP-110(メタクリル酸の場合)と略記して、時間の単位で表わした。

(実施例1) メタクリル酸に、pH3におけるFe(III)との錯体の安定度定数が12.3であるEDTAの2カリウム塩(EDTA-2K) 1.0ppmと、メトキノ(MQ) 50ppmを添加してIP-110を測定した結果21.0時間であった。なおこのメタクリル酸を一度焼却処理した後、1N硝酸溶液として、フレイムレス法原子吸光度法で鉄イオン濃度を測定すると、3ppbであった。

(比較例1) 実施例1で使用したメタクリル酸にEDTA-2K 1.0ppmのみを添加した場合のIP-110は0.1時間であった。

(比較例2) 実施例1で使用したメタクリル酸にMQ 50ppmのみを添加した場合のIP-110は2.1時間であった。

(実施例2) 実施例1と同様にして測定した結果、0.2ppmの鉄を含有するメタクリル酸にEDTA-2Kを2.0ppm添加し、フェノチアジン(PTZ) 30ppmを添加して、IP-110を測定した。その結果25.6時間であった。

(比較例3) 実施例2と同様に、EDTA-2Kのみを添加しないでIP-110を測定すると、2.2時間であった。

(実施例3~7) 実施例1と同じメタクリル酸を用いて(表1)に示す重合防止剤を添加した時のIP-110を測定した。結果を(表1)にまとめて示す。なおpH3におけるFe(III)との錯体の安定度定数は、CyDTAで14.5、DTPAで10.5である。

pH3におけるFe(III)との錯体の安定度定数は、クエン酸が6.4、アセチルアセトンが約1である。

5			6
4	CyDTA-2K	0.5	0.1
5	DTPA	1.0	0.2
6	p-フェニレンジアミン	30	1.3
7	EDTA-2Li	0.5	0.1
8	クエン酸	1.0	0.2
9	アセチルアセトン	1.0	0.1

(実施例8) 実施例2で用いたメタクリル酸100mlを減圧蒸留装置に入れ、CyDTAを2.0ppm、PTZを30ppm添加して、95℃で全環流を10時間実施した。冷却した後のメタクリル酸の外観は透明で、ポリマ

ーの生成による濁りは認められなかった。  
(比較例10) 実施例8と同様の装置、条件で、CyDTAのみを添加しないメタクリル酸の全環流を5時間実施した。冷却後のメタクリル酸にはポリマーによる濁りの発生が確認された。

(実施例9) 0.05ppmのFeイオンを含むアクリル酸にEDTA-2Kを1.5ppm、MQを200ppm添加してIP-100を測定した。その結果は18.3時

間であった。

(比較例11) EDTA-2Kのみは添加しないで、実施例9と同様にIP-100を測定した。その結果は1.6時間であった。

【0015】

【発明の効果】本発明の重合防止方法は、複合型重合抑制剤を共存させる事により、(メタ)アクリル酸の精製時、貯蔵もしくは輸送時およびエステル化反応時に問題となる重合物発生を防止する事ができる。さらに重合防止剤の添加量を削減することが可能となり、着色のより少ない高品質の製品を得る事ができる、非常に有用な重合防止方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 田所 慎一

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

<p>93-392677/49 KURARAY COLTD 92.04.15 92JP-121365 (93.11.09) C08F 2/38, 20/06 Preventing polymerisation of (meth)acrylic acid - by co-existing chelating agent with complex of agent with iron (III) and at least one of pheno-thiazine, aromatic amine(s) and phenolic cpds. as polymerisation inhibitor C93-174728</p>	<p>A41 E19 (A60) KURS 92.04.15 *JP 05295011-A</p>	<p>A(1-D8, 2-C) E(5-L2A, 6-F4, 10-B1A, 10-B4A, 10-E2D, 10-E2F)   dipotassium salt with the complex with Fe(III) having a stability constant at a pH of 3 of 12.3 and 50 ppm hydroquinone monomethyl ether were added to methacrylic acid and the mixt. was stood at 110 deg. C with the resultant mixt. having a polymerisation induction period of 21.0 hrs. and a Fe ion of 8 wt. ppb. The polymerisation induction period is the time, until the mixt. begins to get turbid. (4pp Dwg.No.0/0)</p>
<p>Polymerisation prevention comprises coexisting a chelating agent with the complex of the agent with Fe(III) having a stability constant under acid conditions of at least 10 and at least one of phenothiazine, an aromatic amines and phenolic cpds. as polymerisation inhibitor, when purified, stored, transported or esterification-reacted. The chelating agent pref. includes ethylenediamine tetraacetate and its alkali metal salts, trans-1,2-cyclohexane-diamine tetraacetate and its alkali metal salts and diethylene-triamine pentaacetate and its alkali metal salts. The aromatic amine includes p-phenylenediamine and diphenylamine and the phenolic cpd. hydroquinone and hydroquinone monomethyl ether. USE/ADVANTAGE - Uses smaller amts. of polymerisation inhibitors and gives prods. with less colouration and high quality. A trace amt. of Fe(III) in (meth)acrylic acid causes polymerisation. In an example, 1.0 wt. ppm ethylene diamine tetraacetate</p>		